Ueber

Additionserscheinungen

bei

mehrfach ungesättigten Carbonsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

verfasst und einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayr. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Jakob Meisenheimer.

München 1899.

Kgl. Hof-Buchdruckerei Kastner & Lossen, München.

Ueber

Additionserscheinungen

bei

mehrfach ungesättigten Carbonsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

verfasst und einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayr. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Jakob Meisenheimer.

München 1899.

Kgl. Hof-Buchdruckerei Kastner & Lossen, München.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548318_0111

Meinem lieben Vater

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. J. Thiele, unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimerat Dr. A. von Baeyer meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Das Kapitel über doppelte Bindungen, welches wegen der grossen Reaktionsfähigkeit derselben ein besonderes Interesse darbietet, gehört wohl mit zu den bestdurchforschten der organischen Chemie. Eine grosse Reihe von Untersuchungen liegen über diesen Punkt vor; aber sie alle beschränken sich mit wenigen Ausnahmen darauf, das Verhalten einer einzigen Doppelbindung zu studieren und festzulegen. Gleichwohl liegen einige interessante Beobachtungen vor, welche darauf hindeuten, dass unter gewissen Bedingungen ein System von zwei oder mehr Doppelbindungen einen ganz abweichenden Charakter annehmen kann.

Es ist z. B. bekannt und durch eine Unzahl von Beobachtungen erwiesen, dass das Ketoncarbonyl-CO- äusserst leicht schon durch sehr gelinde Reduktionsmittel in die Carbinolgruppe — CH OH — übergeht, indem unter Aufhebung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung zwei Wasserstoffatome addiert werden. Ganz anders verhält sich die doppelte Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung — CH = CH —; sie wird im allgemeinen von gelinden Reduktionsmitteln gar nicht, von starken nur schwierig angegriffen. Diese Verhältnisse kehren sich vollkommen um, wenn man einen Körper zu reduzieren versucht, der sowohl die Gruppe — CO —, als die Gruppe — CH = CH — und zwar beide in Nachbarstellung enthält. Es ist überhaupt unmöglich, derartige

Körper, also α-ungesättigte Ketone, wie z. B. das Benzylidenaceton, $C_6H_5 — CH = CH — CO — CH_3$, zu dem entsprechenden zugehörigen ungesättigten Alkohol zu reduzieren. Vielmehr erhält man bei der Einwirkung von Natriumamalgam in sehr glatter Reaktion gesättigte Ketone, z. B. aus Benzylidenaceton das Keton $C_6H_5 CH_2 — CH_2 — CO — CH_3$; die doppelte Kohlenstoffbindung ist in diesem Falle labiler als die Kohlenstoff-Sauerstoffdoppelbindung.

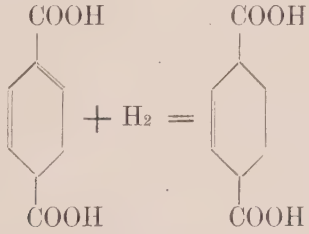
Nicht minder merkwürdig erscheint auf den ersten Blick das Verhalten zweier benachbarter Kohlenstoffdoppelbindungen gegen Reduktionsmittel. Verbindungen mit dieser Atomgruppierung wurden zuerst untersucht von A. von Baeyer und von Fittig. A. von Baeyer reduzierte die Muconsäure[1]) und Terephtalsäure[2]), Fittig die Piperinsäure[3]) und Cinnamenylacrylsäure[4]), also lauter Säuren vom Typus: $— CH = CH — CH = C — COOH$ Beide Autoren fanden übereinstimmend, dass in allen diesen Fällen, wenn man unter den nötigen Vorsichtsmassregeln arbeitet, so dass keine Umlagerungen eintreten können, Natriumamalgam zwei Wasserstoffatome anlagert. Diese Addition findet stets in der Weise statt, dass beide ursprünglichen Doppelbindungen aufgehoben werden. An ihrer Stelle tritt in der Mitte eine neue doppelte Bindung auf. Die Reaktion verläuft also im Sinne der Gleichung:

$$R — CH = CH — CH = CH — COOH + 2H = R — CH_2 — CH = CH — CH_2 — COOH.$$

[1]) v. Baeyer und Rupe, Ann. 256,1.
[2]) v. Baeyer, Ann. 251,257.
[3]) Fittig und Buri, Ann. 216,171.
[4]) Fittig und Hoffmann, Ann. 283,308.

Dieses auffällige Verhalten doppelt ungesättigter Säuren gegen Reduktionsmittel wurde seitdem noch in einigen anderen Fällen bestätigt. Es existieren in der Litteratur nur zwei Beobachtungen, welche diesem Reductionsgesetze geradeaus widersprechen. Es ist dies erstens die Reduktion der Dianisylpentolsäure[1]), welche Fittig in Gemeinschaft mit Politis ausführte. Behandelt man diese Säure, $CH_3 - O - C_6H_4 - CH = CH - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}} = CH - C_6H_4 - O - CH_3$ mit Natriumamalgam, so wird einfach die zum Carboxyl in α-Stellung befindliche Doppelbindung aufgehoben; man erhält: $CH_3 - O - C_6H_4 - CH = CH - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - C_6H_4 - OCH_3$, wie durch Ueberführung in das entsprechende γ-Lacton einwandfrei nachgewiesen ist.

Der zweite derartige Fall liegt in der Reduktion der △ 1.5 — Dihydroterephtalsäure[2]) vor, welche durch Natriumamalgam in △ 2 — Tetrahydroterephtalsäure übergeführt wird.



Vergleicht man die Dianisylpentolsäure und die △ 1.5 — Dihydroterephtalsäure mit den oben erwähnten

[1]) Fittig und Politis, Ann. 255,293.

[2]) v. Baeyer, Ann. 251,257.

Säuren, so sieht man leicht, dass sie in einem Punkte prinzipiell von jenen verschieden sind.

Im einen Falle befindet sich das Carboxyl endständig zu dem System der beiden Kohlenstoffdoppelbindungen, im anderen Falle steht es in der Mitte zwischen beiden.

$$-CH=CH-CH=C(COOH)-COOH \quad \text{und}$$

$$-CH=CH-C(COOH)=CH-$$

Damit drängt sich uns die Frage auf: Uebt die Stellung des Carboxyls einen entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der Reduktion aus?

Das heist mit anderen Worten: Ist es ein allgemeines Gesetz, dass doppelt ungesättigte Säuren erster Art (Säuren mit endständigem Carboxyl) in der 1,4-Stellung. Säuren zweiter Art dagegen (Säuren mit mittelständigem Carboxyl) in 1,2-Stellung zwei Wasserstoffatome anlagern?

Diese Frage lässt sich nach den beiden schon aufgeführten Fällen von Säuren letzterer Art nicht zweifellos beantworten. Bei der Dihydroterephtalsäure wäre es nicht undenkbar, dass das zweite Carboxyl oder vielleicht der Ring irgendwie die Reduktion beeinflussen könnte. Im anderen Falle, bei der Dianisylpentolsäure, ist es nicht bekannt, wie sich die isomere Säure mit endständigem Carboxyl gegen Reduktionsmittel verhält.

Mit Sicherheit war die Frage nur zu entscheiden, wenn man zwei Säuren, die sich nur durch die Stellung des Carboxyls unterschieden, unter gleichen Bedingungen der Reduktion unterwarf.

Die Lösung dieser Aufgabe bildet den ersten Teil dieser Arbeit.

Der zweite Teil vorliegender Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Frage:

Zeigt nur der Wasserstoff die merkwürdigen Additionsregelmässigkeiten an doppelt ungesättigte Säuren oder addieren überhaupt derartig konstituierte Säuren alle möglichen Atome und Atomkomplexe in diesem Sinne?

Nun hat vor wenigen Jahren Herr Professor Bredt die Beobachtung[1]) gemacht, dass unter gewissen Bedingungen doppelte Kohlenstoffbindungen Blausäure addieren. Die Addition von Blausäure erschien für die Untersuchung obiger Frage besonders geeignet; war doch von vornherein zu erwarten, dass sich in diesem Falle die Reaktion am leichtesten würde verfolgen und aufklären lassen. Herr Professor Bredt hat mir in liebenswürdiger Weise gestattet, die Einwirkung von Blausäure auf eine doppelt ungesättigte Säure, die Cinnamylidenmalonsäure zu studieren, wofür ihm auch an dieser Stelle nochmals bestens gedankt sei.

[1]) Bredt und Kallen, Ann. 293,338.

Erste Abteilung.

Addition von Wasserstoff an die Phenylcinnamenylacrylsäure, $C_6H_5CH=CH-CH=C\begin{cases}COOH\\C_6H_5,\end{cases}$

und an die Dibenzalpropionsäure,

$$C_6H_5CH=CH-C\begin{cases}COOH\\=CH-C_6H_5\end{cases}$$

Zu dem Nachweise, dass in der That der Verlauf der Reduktion doppelt ungesättigter Säuren nur von der relativen Stellung des Carboxyls zu diesen Doppelbindungen abhängt, eignen sich, da sie leicht zugänglich sind und schön krystallisieren, ganz vorzüglich die beiden Säuren Phenylcinnamenylacrylsäure (2,5-Diphenylpentadiënsäure) $C_6H_5CH=CH-CH=C\begin{cases}COOH\\C_6H_5\end{cases}$ und Dibenzalpropionsäure (1.4-Diphenyl-butadiën-2-methylsäure) $C_6H_5CH=CH-C\begin{cases}COOH\\=CH-C_6H_5.\end{cases}$

Zunächst handelt es sich darum, zu beweisen, dass die Diphenylpentadiënsäure sich in normaler Weise reduzieren lässt; das heisst, dass beim Behandeln mit Natriumamalgam beide Doppelbindungen verschwinden und an ihrer Stelle in der Mitte eine neue auftritt nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH=CH-CH=C\begin{matrix}COOH\\ \\ C_6H_5\end{matrix} + 2H =$$

$$C_6H_5CH_2-CH=CH-CH\begin{matrix}COOH\\ \\ C_6H_5\end{matrix}$$

Um während der Reduktion durch überschüssiges Alkali hervorgerufene Umlagerungen zu vermeiden, arbeitete ich in essigsaurer Lösung. Verlief die Reaktion im erwarteten Sinne, so musste als Reaktionsprodukt eine β-ungesättigte Säure erhalten werden. Letztere geben ganz allgemein folgende beiden Reaktionen:

1. schieben sie unter der Einwirkung von starkem Alkali ihre doppelte Bindung nach dem Carboxyl zu unter Bildung α-ungesättigter Säuren und

2. gehen sie sehr leicht in γ-Lactone über.

Weder α- noch γ-ungesättigte Säuren geben die gleichen Reaktionen.

Beide Reaktionen zeigt das Reduktionsprodukt der Phenylcinnamenylacrylsäure, die 2,5-Diphenylpentensäure. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge geht sie in eine neue isomere ungesättigte Säure über, welche 13°,5 niedriger schmilzt und sich namentlich charakteristisch durch die Löslichkeit und Krystallisationsfähigkeit ihres Natriumsalzes unterscheidet.

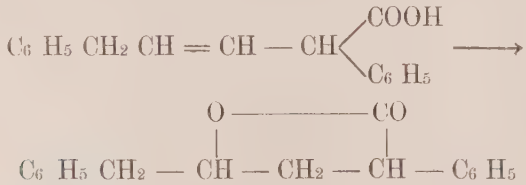
Es wird also durch das Erwärmen mit Alkali eine Verschiebung der doppelten Bindung bewirkt, die β-ungesättigte Säure verwandelt sich in die α-ungesättigte.

$$C_6H_5-CH_2-CH=CH-CH\begin{matrix}COOH\\ \\ C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow$$

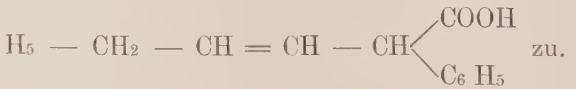
$$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH=C\begin{matrix}COOH\\ \\ -C_6H_5\end{matrix}$$

Kocht man das Reduktionsprodukt der Phenylcinnamenylacrylsäure längere Zeit mit Schwefelsäure und Eisessig, so erhält man einen gesättigten, sodaunlöslichen Körper von gleicher Zusammensetzung. Beim Kochen mit Barytwasser geht er in Lösung. Aus der neutralen Baryumsalzlösung lässt sich mit Silbernitrat ein Silbersalz ausfällen, dessen Analyse auf das Silbersalz der entsprechenden Oxysäure stimmte. Damit ist festgestellt, dass ein Lacton vorliegt, welches sich in allen seinen Eigenschaften als vollkommen identisch mit dem von Spiegel[1]) beschriebenen Tetrahydrocornicularlacton erwiesen hat.

Die Reaktion beim Kochen der 2,5-Diphenyl-3-pentensäure mit Schwefelsäure und Eisessig verläuft also in folgendem Sinne:



Diese beiden Reaktionen, die Entstehung der α-ungesättigten Säure beim Kochen mit Natronlauge und die Lactonbildung unter der Einwirkung der Schwefelsäure, lassen nur die oben schon angenommene Deutung des Reduktionsproduktes der Phenylcinnamenylacrylsäure als 2.5-Diphenyl-3-pentensäure,



zu.

Die Reaktion verläuft mithin in diesem Falle, wie zu erwarten war, ganz analog wie bei allen anderen

[1]) Spiegel Ann. 219,1.

Säuren, welche das Carboxyl endständig zu dem System der beiden Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten.

Wesentlich verwickelter und schwieriger gestaltete sich der Konstitutionsbeweis des Reduktionsproduktes der Dibenzalpropionsäure. War die oben ausgesprochene Vermutung richtig, so musste die Reduktion auch in diesem Falle zu einer β-ungesättigten Säure führen:

$$C_6H_5CH = CH - \underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH - C_6H_5 + 2H =$$

$$C_6H_5CH = CH - \underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_2 - C_6H_5$$

Reduziert man die Dibenzalpropionsäure unter genau den nämlichen Bedingungen, wie die isomere Phenylcinnamenylacrylsäure, so erhält man auch in diesem Falle eine ungesättigte Säure, die sich durch einen Zuwachs von zwei Wasserstoffatomen von dem Ausgangsmaterial unterscheidet.

Der Versuch, durch Kochen mit Natronlauge die neue, der Vermutung nach β-ungesättigte Säure in eine α-ungesättigte zu verwandeln, erschien von vornherein aussichtslos. Denn Fittig hat in einer Reihe von Fällen, deren bekanntester die ganz analog konstituierte Phenylisocrotonsäure sein dürfte, nachgewiesen, dass das der Doppelbindung benachbarte Phenyl die Doppelbindung festhält und eine Wanderung zum Carboxyl äusserst erschwert. Auch das Sieden mit Schwefelsäure zum Zwecke der Lactonisierung schien zunächst zu keinem Ziele zu führen, da an Stelle des erwarteten Lactons eine andre, aber gesättigte Säure gleicher Zusammensetzung auftrat, auf die ich später noch zurückkommen werde.

Nun haben Fittig und Politis bei der Untersuchung des Reduktionsproduktes der Dianisylpentolsäure, welche sich von unserer Säure nur durch die beiden Methoxylreste unterscheidet, durch Einwirkung von zwei Atomen Brom ein Bromlacton und daraus durch Reduktion mit Zinkstaub das zugehörige bromfreie γ-Lacton erhalten. Es lag nahe, derselben Reaktion auch die vorliegende, ganz analog zusammengesetzte Säure zu unterwerfen. Merkwürdiger Weise führte das zu einem ganz andern Resultate.

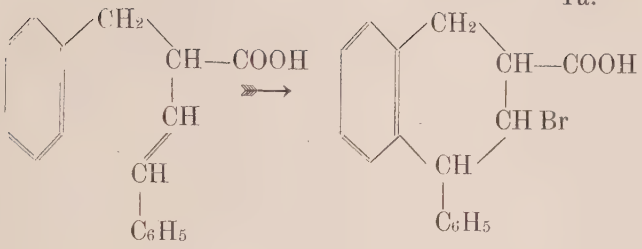
Die 1.4-Diphenyl-buten-2-methylsäure nimmt zwar momentan in Chloroformlösung zwei Atome Brom unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung auf. (Schon dies spricht dafür, dass eine β-ungesättigte Säure vorliegt.) Aber das Reaktionsprodukt ist kein Bromlacton, sondern eine gesättigte bromhaltige Säure gleicher Bruttozusammensetzung, $C_{17}H_{15}BrO_2$. Durch Reduktion mit Zinkstaub erhält man daraus sehr leicht einen bromfreien Körper, der Permanganatlösung nicht entfärbt und gleiche Zusammensetzung wie das zu erwartende Lacton besitzt. Aber er löst sich in der Kälte glatt in Soda, ist also noch eine Säure. Die Entstehung lässt sich nur auf folgendem Wege erklären:

Die 1.4-Diphenylbuten-2-methylsäure addiert zunächst zwei Atome Brom:

$$C_{17}H_{16}O_2 + Br_2 = C_{17}H_{16}Br_2O_2.$$

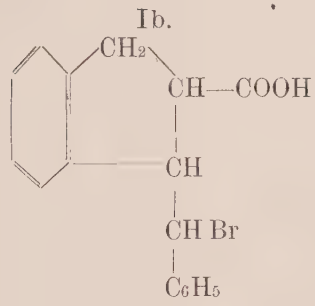
Das eine dieser beiden Bromatome reagiert nun mit einem Wasserstoffatome des einen Phenylrestes unter Schliessung eines neuen Kohlenstoffringes. Je nach der Konstitution der reduzierten Säure sind hierzu sechs verschiedene Möglichkeiten geboten:

Ia.

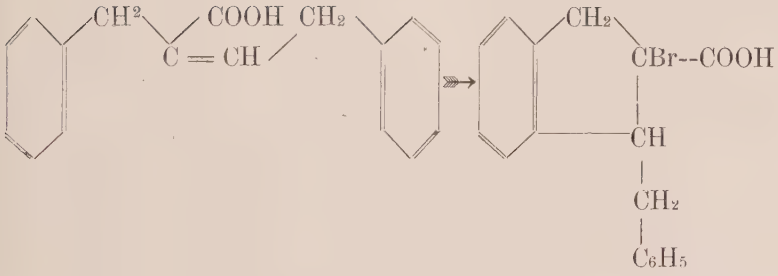


Ib.

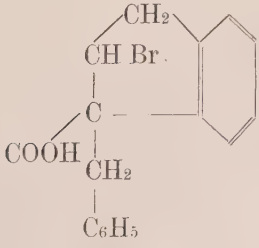
oder:



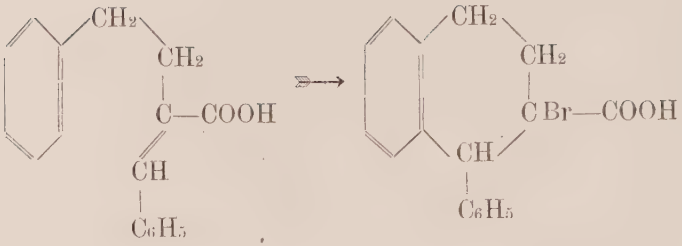
IIa



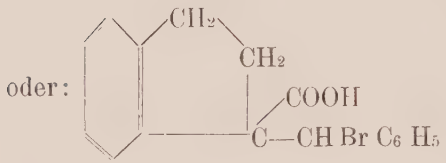
IIb.



IIIa



IIIb.



Ia und Ib könnten sich bilden, wenn bei der Reduktion der Dibenzalpropionsäure die β,γ-Doppelbindung erhalten geblieben ist; IIa und IIb, wenn eine neue Doppelbindung in der Mitte entstanden ist; IIIa und IIIb, wenn die α,β-Doppelbindung nicht angegriffen wurde.

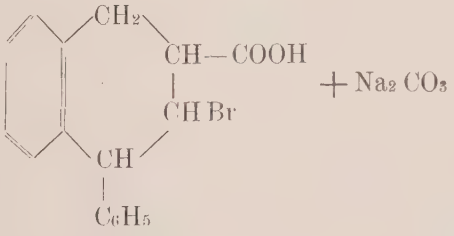
Es ist leicht einzusehen, dass sich zwischen den Formeln Ia und IIIa einerseits, und den Formeln IIa, IIb, Ib, IIIb andrerseits, leicht eine Entscheidung treffen lassen muss, wenn man die betreffenden Körper, beziehungsweise die bromfreien Reduktionsprodukte der Oxydation unterwirft. Nur ein Körper von der Formel Ia oder IIIa kann zur o-Benzoylbenzoësäure aboxydiert werden; alle andern müssen bei der Oxydation lediglich Benzil-o-carbonsäure oder Benzoësäure liefern. Nun entsteht thatsächlich bei der Oxydation der bromfreien Säure mit Permanganat in ziemlich beträchtlicher Menge

o-Benzoylbenzoësäure, welche durch ihre beiden Schmelzpunkte, Analyse, Krystallform und Ueberführung in Anthrachinon identifiziert wurde. Es bleiben also zur Diskussion nur noch Formel Ia und IIIa. Die Entscheidung zwischen beiden fällt nicht schwer.

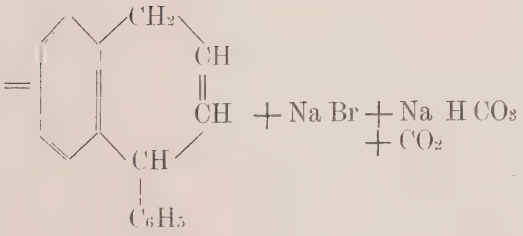
Löst man nämlich die bromhaltige Säure in der Kälte in Soda und kocht dann auf, so erhält man als Hauptprodukt unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlensäure einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$. Als Nebenprodukt tritt eine Oxysäure $C_{17}H_{16}O_3$ auf.

Die gleichzeitige Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlensäure unter dem Einflusse von Alkalien ist eine Eigentümlichkeit β-halogenisierter Säuren. Es muss also auch diese bromhaltige Säure das Brom in β-Stellung enthalten. Diese Forderung erfüllt nur die Formel Ia. Mit ihrer Hilfe erklären sich die oben erwähnten Reaktionen wie folgt:

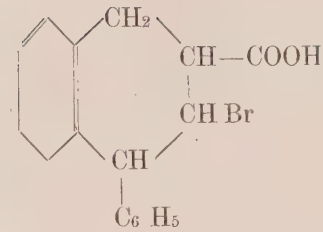
1)



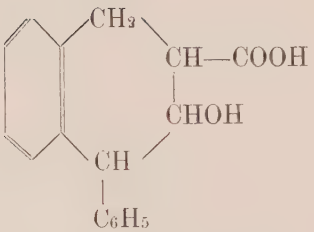
=



2)



=



Mit dem Ausschluss der Formel IIIa ist der Verlauf der Reduktion der Dibenzalpropionsäure entschieden, es entsteht in der That, wie bei der Reduktion der Dianisylpentolsäure und der Δ 1,5-Dihydroterephtalsäure, ohne Verlegung der Doppelbindung eine β-ungesättigte Säure.

Schon oben erwähnte ich, dass man beim Kochen der 1,4-Diphenyl-3-buten-2-methylsäure, des direkten Reduktionsproduktes der Dibenzalpropionsäure, mit Eisessig und Schwefelsäure an Stelle eines Lactones einen sodalöslichen gesättigten Körper erhält. Dieser hat sich als identisch erwiesen mit der durch Einwirkung von Brom auf die 1,4-Diphenyl-3-buten-2-methylsäure und darauffolgende Reduktion mit Zinkstaub erhaltenen Tetrahydronaphtalin-carbonsäure. Eine so ausserordentliche Neigung zur Bildung eines Kohlenstoffsechsrings

erscheint sehr auffällig. Denn erstens besitzen im allgemeinen der gesättigte Kohlenstofffünfring und ganz besonders der Lactonring, die ja hier ebenfalls enstehen könnten, eine viel grössere Bildungstendenz als der Kohlenstoffsechsring, und zweitens hat Fittig bei der so nahe verwandten Dianisylpentolsäure das Auftreten des Lactonringes unter genau denselben Bedingungen konstatieren können.

Zweite Abteilung.

Einwirkung von Cyankalium auf Cinnamylidenmalonsäuremethylester.

$$C_6H_5CH=CH-CH=C\begin{matrix}CO_2CH_3\\CO_2CH_3\end{matrix}$$

Während ich mit obigen Versuchen über die Reduktion der Phenylcinnamenylacrylsäure und Dibenzalpropionsäure beschäftigt war, waren im hiesigen Laboratorium gleichzeitig Untersuchungen im Gange, welche die Addition von Brom an dieselben beiden Säuren aufzuklären suchten. Dabei hat sich gezeigt, dass in beiden Fällen das Brom bei der Einwirkung von zwei Atomen in 1.4-Stellung, also an das Ende des Systems addiert wird nach folgenden Gleichungen:

1) $$C_6H_5CH=CH-CH=C(COOH)-C_6H_5 + Br_2$$
$$= C_6H_5-CHBr-CH=CH-CBr(COOH)-C_6H_5$$ [1]

2) $$C_6H_5CH=CH-C(COOH)=CH-C_6H_5 + Br_2$$
$$= C_6H_5CHBr-CH=C(COOH)-CHBr-C_6H_5$$ [2]

[1]) Thiele u. Rössner, Ann. 306, 201.
[2]) Thiele u. Mayr, Ann. 303, 176.

Nach diesen Erfahrungen konnte man erwarten, dass auch die Blausäure in ähnlicher Weise an das System zweier Kohlenstoffdoppelbindungen sich anlagern werde.

Von vornherein erscheinen für die Addition der Blausäure an Cinnamylidenmalonsäuremethylester zwei Möglichkeiten geboten:

1) $C_6H_5 - CH = CH - CH = C\begin{matrix}COO\,CH_3\\COO\,CH_3\end{matrix} + HCN$

$= C_6H_5\,CH = CH - \underset{\underset{CN}{|}}{CH} - CH\begin{matrix}COO\,CH_3\\COO\,CH_3\end{matrix}$

2) $C_6H_5\,CH = CH - CH = C\begin{matrix}COO\,CH_3\\COO\,CH_3\end{matrix} + HCN$

$= C_6H_5 - \underset{\underset{CN}{|}}{CH} - CH = CH - CH\begin{matrix}COO\,CH_3\\COO\,CH_3.\end{matrix}$

Verlief die Reaktion im Sinne von Gleichung 1), so musste man nach der Verseifung und Eliminierung des einen Malonsäurecarboxyls zu einer Bernsteinsäure, im anderen Falle zu einem Derivat einer Adipinsäure gelangen.

Es seien hier zunächst die hauptsächlichsten Ergebnisse der Bredtschen Untersuchungen über Blausäureaddition an Benzalmalonester kurz zusammengefasst:

1. Einwirkung von freier Blausäure in wässerig-alkoholischer Lösung in der Kälte:

$C_6H_5\,CH = C\,(COO\,R)_2 + HCN$
$= C_6H_5\,CH - \underset{\underset{CN}{|}}{CH}\,(COO\,R)_2.$

2. Einwirkung von 1 Molekül CNK bei Siedehitze in wässerig-alkoholischer Lösung:

$$C_6H_5CH = C(COOR)_2 + KCN + 2H_2O$$
$$= C_6H_5CH(CN) - CH_2(COOR) + KHCO_3 + C_2H_5OH$$

3. Einwirkung von 2 Molekülen CNK unter gleichen Bedingungen:

$$C_6H_5CH = C(COOR)_2 + 2KCN + 3H_2O$$
$$= C_6H_5CH(CN) - CH_2(COOK) + 2C_2H_5OH + HCN + KHCO_3.$$

Es wurde zunächst versucht, freie Blausäure in der Kälte an Cinnamylidenmalonsäuremethylester anzulagern, jedoch gelang es nicht, ein Einwirkungsprodukt zu erhalten. Selbst nach dreimonatlichem Stehen konnte das Ausgangsmaterial unverändert wieder gewonnen werden.

Dagegen gelingt es leicht, den Ester mit nascierender Blausäure in Reaktion zu bringen. Lässt man zwei Moleküle Cyankalium in verdünnt alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade auf den Ester einwirken, so erhält man als erstes Reaktionsprodukt ein alkalilösliches, zähes braunes Oel, welches auf keine Weise zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Das Oel ist stickstoffhaltig und entwickelt beim Verseifen mit siedender Aetzkalilösung massenhaft Ammoniak. Aber auch die verseifte Säure fällt zunächst beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung als ein dunkles zähflüssiges Oel heraus. Nach einer grossen Reihe von Versuchen gelang es endlich, aus diesem Oel Krystalle zu isolieren. Es

ergab sich das überraschende Resultat, dass bei der Reaktion neben ziemlich beträchtlicher Schmierenbildung zwei Säuren entstanden waren: Das erste Additionsprodukt hatte nochmals Blausäure aufgenommen; es war so (nach Abspaltung des einen Malonsäurecarboxyls) neben einer ungesättigten Dicarbonsäure eine gesättigte Tricarbonsäure entstanden von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_4$ und $C_{13}H_{14}O_6$.

Für die Aufklärung des Reaktionsverlaufes musste zunächst die Konstitution der Dicarbonsäure festgestellt werden. Wie schon oben erwähnt, könnte sie die beiden Carboxyle entweder in der Bernsteinsäure- oder in der Adipinsäure-Configuration enthalten. Dass sie beim Kochen mit Acetylchlorid ein selbst gegen kalte Sodalösung beständiges Anhydrid liefert, spricht für erstere Auffassung, doch beweist es noch nichts, da auch substituierte Adipinsäuren und vor allem die Diphensäure innere Anhydride bilden. Auch die Oxydation führte zu keinem entscheidenden Resultate; es entstand dabei stets Benzaldehyd neben sehr geringen Mengen krystallisierender Säuren, welche wegen Materialmangels nicht näher untersucht werden konnten. Das Auftreten von Benzaldehyd bei der Oxydation spricht allerdings ebenfalls für die Auffassung der Säure als Cinnamenylbernsteinsäure,

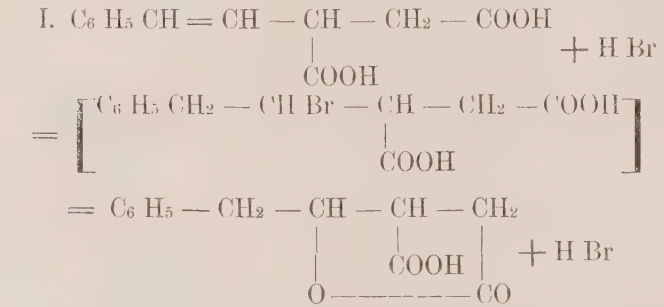
$$C_6H_5CH=CH-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH_2}}$$

Der definitive Beweis hierfür wurde erbracht durch eine klare einwandfreie Synthese.

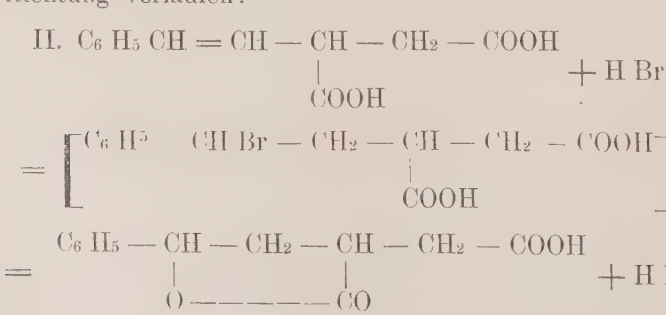
Die ungesättigte Säure zu synthetisieren erschien aussichtslos, da sich erstens nach der Behandlung mit

kochender Aetzkalilösung über den Ort der doppelten Bindung etwas Bestimmtes nicht mehr sagen liess, und zweitens, da es überhaupt äusserst schwierig sein dürfte, eine Synthese einer solchen Säure zu stande zu bringen. Es erschien daher vorteilhafter, die Säure erst zu reduzieren und dann mit einer synthetisch erhaltenen zu vergleichen. Die Säure erwies sich als äusserst schwer reduzierbar.

Bei dem Versuche durch Addition von Bromwasserstoff zu einem Hydrobromid und daraus durch Reduktion mit Zinkstaub zu einer gesättigten Säure zu gelangen, zeigte es sich, dass an Stelle der erwarteten gesättigten Dicarbonsäure überwiegend eine Lactonsäure entstand:



Die Reaktion könnte auch noch in einer anderen Richtung verlaufen:



Doch erscheint Gleichung I vorzuziehen aus folgendem Grunde:

Verliefe die Reaktion nach Gleichung II, so entspräche das genau der Bildung von Phenylbutyrolacton aus Phenylisocrotonsäure. Diese Laktonisierung erfolgt aber bekanntlich nur schwierig. Die Lactonsäure wird daher im folgenden stets nach Gleichung I als Benzylparaconsäure betrachtet, ohne dass jedoch die andere Konstitutionsmöglichkeit völlig von der Hand gewiesen sei. Materialmangel verhinderte die Aufklärung der für vorliegende Untersuchung ja auch ganz belanglosen Frage.

Dass der entstehende Körper thatsächlich eine Lactonsäure ist, ergab die Titration mit Barytwasser.

Durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure gelang endlich die Reduktion zur gesättigten Säure:

$$C_6H_5CH=CH-\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2-COOH + 2H$$

$$= C_6H_5CH_2CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2-COOH$$

Auch die gesättigte Säure verwandelt sich beim Kochen mit Acetylchlorid in ein inneres Anhydrid,

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CO}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-\underset{\displaystyle CO}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}},$$

$$\diagdown O \diagup$$

aus welchem sich durch direkte Vereinigung mit p-Toluidin eine Tolilsäure,

$$C_6H_5 \quad CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-\underset{\displaystyle CO\,NH\,C_7H_7}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}}$$

resp.

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CO\,NH\,C_7H_7}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2-COOH$$

gewinnen lässt.

Die Säure ist vollkommen identisch mit der Phenaethylbernsteinsäure, deren Formel ihr in obigen Gleichungen vorgreifend bereits beigelegt worden ist.

Die Synthese gelang auf folgendem Wege:

Cinnamylidenmalonsäure nimmt durch Behandeln mit Natriumamalgam in wässeriger alkalischer Lösung bei 0° zwei Atome Wasserstoff auf, indem normaler Weise die beiden ursprünglichen Doppelbindungen aufgehoben werden, und dafür in der Mitte eine neue auftritt:

$$C_6H_5CH=CH-CH=C\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + H_2$$

$$= C_6H_5CH_2-CH=CH-CH\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

Die Konstitution dieser Säure ergibt sich daraus, dass sie beim Kochen mit Natronlauge unter Schiebung der Doppelbindung in die α-ungesättigte Säure übergeht:

$$C_6H_5CH_2CH=CH-CH\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

$$\rightarrow C_6H_5CH_2CH_2-CH=C\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

Deren Ester muss im stande sein, Blausäure zu addieren, und zwar kann dies nur mehr in einem Sinne erfolgen:

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH=C\begin{matrix}COOCH_3\\COOCH_3\end{matrix} + HCN$$

$$= C_6H_5-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-CH\begin{matrix}COOCH_3\\COOCH_3\end{matrix}$$

In der That erhält man, wenn man den Methylester in ganz analoger Weise wie den Benzalmalonester, mit zwei Molekülen CNK behandelt, ein stickstoffhaltiges Oel, welches beim Verseifen mit Kali eine Dicarbonsäure von der Zusammensetzung einer Phenaethylbernsteinsäure,

$$C_6H_5CH_2 - CH_2 - CH(COOH) - CH_2 - COOH,$$

liefert.

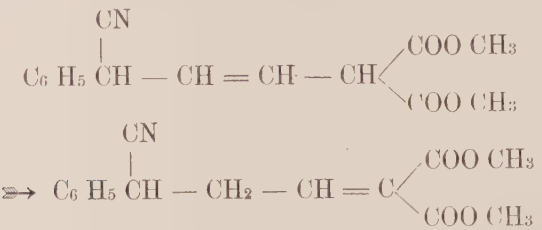
Diese Säure wurde durch ihren Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse, Ueberführung in Anhydrid, Tolilsäure und saures Ammoniaksalz aufs sorgfältigste mit der durch Einwirkung von Cyankalium auf Cinnamylidenmalonsäuremethylester, Verseifung und nachfolgende Reduktion direkt erhaltenen Dicarbonsäure verglichen und als mit ihr vollkommen identisch erkannt.

Schon oben wurde erwähnt, dass bei der Einwirkung von Cyankalium auf Cinnamylidenmalonsäuremethylester neben der Cinnamenylbernsteinsäure durch Aufnahme von zwei Molekülen Blausäure eine gesättigte Tricarbonsäure von der Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_6$ auftritt. Die Entstehung einer solchen Säure wäre sehr leicht zu erklären, wenn man annähme, dass als erstes Reaktionsprodukt folgendes entstünde:

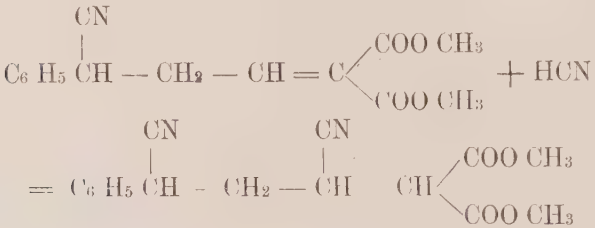
$$C_6H_5CH = CH - CH = C(COOCH_3)(COOCH_3) + HCN$$

$$= C_6H_5CH(CN) - CH = CH - CH(COOCH_3)(COOCH_3)$$

Dieser Körper würde dann in statu nascendi unter dem Einflusse des Alkalis seine doppelte Bindung verschieben:

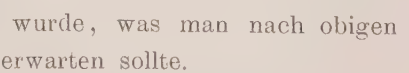


Ein derartiger Körper wäre offenbar wieder im Stande, Blausäure anzulagern:



Letzteres würde dann beim Verseifen unter Abspaltung des einen Carboxyls eine Säure der gewünschten Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_6$ liefern:

Gegen diese Auffassung des Reaktionsverlaufs ist jedoch einzuwenden, dass unter den Verseifungsprodukten der Nitrilsäuren niemals eine α-Phenylhydromuconsäure,



beobachtet wurde, was man nach obigen Gleichungen unbedingt erwarten sollte.

Ferner wurde bei Anwendung grösserer Mengen Cyankalium das Auftreten der Cinnamenylbernsteinsäure fast völlig verhindert; daraus muss man schliessen, dass das Halbnitril der Cinnamenylbernsteinsäure thatsächlich die Zwischenstufe der Bildung der Tricarbonsäure ist. Wie dann ihre Entstehung zu deuten ist, und welche Konstitution ihr in diesem Falle zukommt, lässt sich vorderhand nicht entscheiden; doch werden die Untersuchungen fortgesetzt werden.

Das Resultat ist somit, dass sich die Blausäure in 1.2- und nicht, wie erwartet, in 1.4-Stellung addiert. Die Blausäure verhält sich also in diesem Falle ganz anders als die Halogene, mit denen sie in andern Reaktionen so grosse Ähnlichkeit zeigt.

Vielleicht hängt das mit der ungesättigten Natur der Blausäure zusammen.

Experimenteller Teil.

Erste Abteilung.

A. Reduktion der Phenylcinnamenylacrylsäure (2.5-Diphenylpentadiënsäure)

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = C(COOH) - C_6H_5$$

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Die Phenylcinnamenylacrylsäure wurde nach einer im hiesigen Laboratorium durch Herrn Dr. Schleussner ausgearbeiteten Abänderung des von Rebuffat[1]) angegebenen Verfahrens dargestellt, welche weit bessere Ausbeuten ergibt, als nach der ursprünglichen Vorschrift sich erzielen lassen (etwa 60 bis 65 % der Theorie).[2])

Reduction der Phenylcinnamenylacrylsäure zur 2.5-Diphenyl-3-pentensäure,

$$C_6H_5CH_2 - CH = CH - CH(COOH)(C_6H_5)$$

Versuche, wie bei den anderen derartigen Reduktionen mit Natriumamalgam in wässrig alkalischer Lösung bei 0^0 unter Einleiten eines schnellen Kohlen-

[1]) Gaz. chim. XV, 105.
[2]) Ann. 306, 197.

säurestromes zu reduzieren, scheiterten an der Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes der Säure. Die Reduktion wurde daher in essigsaurer alkoholischer Lösung ausgeführt:

50 g Säure werden in 500 g Alkohol siedend gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 70 g Eisessig, welche gerade ausreichen, um das gesamte Alkali, welches im Verlaufe der Reduktion zugesetzt wird, zu neutralisieren und die Flüssigkeit stets sauer zu erhalten. Nun trägt man langsam im Verlaufe von 3—4 Stunden die zweieinhalbfache theoretische Menge dreiprozentiges Natriumamalgam (etwa 750 g) in kleinen Stückchen ein. Es tritt sofort stürmische Wasserstoffentwicklung ein. Die anfangs ziemlich gelb gefärbte Lösung entfärbt sich allmählich; sobald sie völlig farblos geworden, ist die Reduktion als beendet zu betrachten. Man giesst nun vom Quecksilber ab, destilliert den Alkohol auf dem Wasserbade ab und fällt schliesslich die Säure mit Wasser aus. Zur völligen Ausscheidung setzt man vorteilhaft etwas Salzsäure zu. Die Säure fällt als schwach gelb gefärbtes Oel heraus. Man nimmt mit Aether auf, trocknet die Aetherlösung mit $CaCl_2$ und destilliert den Aether ab. Die Säure hinterbleibt als eine bald krystallinisch erstarrende Masse. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Rohproduktes liegt bei 93°—95°. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus wenig Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 101°,5. Die Analyse gab auf obige Formel stimmende Werte.

0,2465 g Substanz gaben 0,7298 g CO_2 entsprechend 0,019905 g C und 0,1448 g H_2O entsprechend 0,0161 g H.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C	80,95	80,75
H	6,35	6,53

Die Säure krystallisiert aus Alkohol in dicken, tafelförmig ausgebildeten Krystallen. Sie ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroïn, äusserst leicht löslich in allen übrigen organischen Lösungsmitteln. Alkalische Permanganatlösung entfärbt sie sofort. Ausbeute 85—90 % der Theorie.

Calciumsalz, $(C_{17}H_{15}O_2)_2\ Ca + 2\,H_2O$, Man löst die Säure in wenig Ammoniak, kocht das überschüssige Ammoniak weg und fällt die klare Lösung mit der berechneten Menge Chlorcalcium. Den Niederschlag filtriert man ab und krystallisiert ihn, ohne vorher zu trocknen, aus ziemlich viel Alkohol um. Das lufttrockene Salz gibt im Vacuum über Schwefelsäure nur sehr langsam Wasser ab, rasch beim Erhitzen im Toluolbade.

0,3261 g wasserhaltiges Salz verloren bei 105° 0,0211 g H_2O und gaben 0,0759 g $CaSO_4$ entsprechend 0,02232 g Ca.

	Berechnet für $(C_{17}H_{15}O_2)_2\ Ca + 2\,H_2O$:	Gefunden:
H_2O	6,23	6,46
Ca	6,92	6,85

Das Salz ist schwer löslich in Wasser und krystallisiert aus Alkohol in dünnen, seidenglänzenden Nadeln.

Das Natriumsalz ist im Gegensatz zu dem der unten folgenden isomeren Säure in Wasser äusserst leicht löslich.

2.5-Diphenyl-2-pentensäure

$$C_6H_5CH_2 - CH_2 - CH = C\begin{cases} COOH \\ C_6H_5 \end{cases}$$

30 g 2.5-Diphenyl-3-pentensäure werden mit 350 g zehnprozentiger Natronlauge etwa 20 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Entfernung einer schwachen Trübung wird heiss filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz in langen glänzenden Nadeln ab. Es wird abgesaugt, mit H_2O übergossen und tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Auf diese Weise erhält man die Säure als einen weissen krystallinischen Niederschlag, der sich leicht absaugen lässt. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Säure liegt bei 85°—86°. Zur völligen Reinigung wird sie aus Petroläther umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des reinen Präparates liegt bei 88°. Aus der Mutterlauge des Natriumsalzes lässt sich durch Ansäuern und nochmalige Ueberführung ins Natriumsalz noch reine Säure gewinnen. Ausbeute 80—90 % der Theorie.

0,2294 g Substanz gaben 0,6777 g CO_2 entsprechend 0,18484 g C und 0,1364 g H_2O entsprechend 0,01515 g H.

	Berechnet auf $C_{17}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C	80,95	80,58
H	6,35	6,60

Die Säure löst sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Petroläther, nicht in Wasser. Aus Petroläther krystallisiert sie in prachtvollen seidenglänzenden Nadeln. Alkalische Permanganatlösung wird augenblicklich entfärbt.

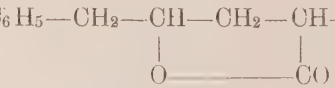
Natriumsalz, $C_{17}H_{15}O_2Na + 5H_2O$. Man löst die Säure mit der berechneten Menge warmer Sodalösung, kühlt stark ab und reinigt das auskrystallisierte Natriumsalz durch nochmalige Krystallisation aus wenig warmem Wasser. Schöne glänzende Nadeln. Das lufttrockene Salz verliert im Vacuum über Schwefelsäure fast alles Krystallwasser sehr schnell, gibt jedoch die letzten Reste selbst bei 130° nur langsam ab.

0,3393 g Substanz, lufttrocken, verloren, bei 130° getrocknet, 0,0841 g H_2O und gaben 0,0666 g Na_2SO_4 entsprechend 0,02157 g Na.

	Berechnet auf $C_{17}H_{15}O_2Na + 5H_2O$:	Gefunden:
H_2O	24,73	24,79
Na	6,32	6,36

Die Salze der Erdalkalien besitzen geringe Krystallisationsfähigkeit und neigen zum Verschmieren.

Tetrahydrocornicularlacton
(2.5-Diphenyl-1.4-Pentanolid)



20 g 2.5-Diphenyl-3-pentensäure werden 3—4 Stunden mit 3 Teilen Eisessig und 1 Teil conc. Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht. Das braungefärbte Reaktionsgemisch wird in viel eiskalte Sodalösung eingegossen, und das ausfallende dunkle Oel sofort ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibt das Lacton als eine nur sehr langsam erstarrende Masse. Die Rohausbeute beträgt 16 g. Der Körper ist sehr schwierig zu reinigen, da es nur schwer gelingt, ein den Krystallen hartnäckig anhaftendes Oel zu

entfernen. Man löst das Rohprodukt durch mehrstündiges Kochen in viel Petroläther, filtriert von dem ungelöst gebliebenen zähen Oel ab und lässt krystallisieren. Durch 7—8malige Wiederholung dieser Operation steigt der Schmelzpunkt um etwa 20°, um endlich bei 73° konstant zu werden.

0,1347 g Substanz gaben 0,3987 g CO_2 entsprechend 0,10874 g C und 0,0790 g H_2O entsprechend 0,00878 g H.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C	80,95	80,73
H	6,35	6,51

Das Lakton ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln ausser Petroläther. Aus letzterem krystallisiert es in dicken, glänzenden Nadeln. Es löst sich nicht in kalter Sodalösung. In verdünntem Alkohol unter Zusatz weniger Tropfen Soda gelöst, entfärbt es verdünnte Permanganatlösung nicht. Aus diesen Eigenschaften ergibt sich die volle Identität mit dem von Spiegel beschriebenen Tetrahydrocornicularlacton.

Beim Kochen mit Natronlauge, Barytwasser oder Kalkmilch wird das Lacton aufgespalten; es entstehen die Salze der zugehörigen Oxysäure, der 2,5-Diphenyl-pentan-4-olsäure, $C_6H_5CH_2—CHOH—CH_2—CH\begin{matrix}COOH\\C_6H_5\end{matrix}$

welche jedocht nicht in krystalliertem Zustande erhalten werden konnten.

Silbersalz, $C_{17}H_{17}O_3Ag$: Man kocht das Lacton längere Zeit mit überschüssiger Aetzbarytlösung, bis alles Oel in Lösung gegangen ist. Darauf fällt man in Siedehitze den überschüssigen Baryt mit sorgfältig von Salzsäure befreiter Kohlensäure aus. Man filtriert und lässt erkalten. Es scheiden sich nochmals geringe Mengen eines weissen Niederschlages ab. Die nach nochmaligem Filtrieren völlig klare, chlorfreie (!) Lösung wird nun mit Silbernitrat gefällt. Das Silbersalz fällt als weisser amorpher Niederschlag aus, der sich in viel kochendem Wasser unter Zersetzung löst und ziemlich lichtunbeständig ist.

0,3067 g Substanz, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,6053 g CO_2 entsprechend 0,1651 g C und 0,1265 g H_2O entsprechend 0,01405 g H und 0,0878 g Ag.

	Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3Ag$:	Gefunden:
C	54,11	53,83
H	4,51	4,58
Ag	28,64	28,63

Es wurde versucht, durch Reduktion der 2,5-Diphenyl-2-pentensäure zur Diphenylvaleriansäure zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde die Säure in essigsaurer, alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt; doch wurde selbst nach dem Eintragen der zehnfachen theoretischen Menge Amalgam das Ausgangsmaterial fast ganz unverändert wieder erhalten. Da die Diphenylvaleriansäure kein weiteres Interesse darbot, wurden damit die Versuche aufgegeben.

B. Reduction der Dibenzalpropionsäure (1,4-Diphenylbutadiën-2-methylsäure)

$$C_6H_5CH=CH-C(COOH)=CH-C_6H_5$$

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Die Dibenzalpropionsäure wurde nach einer Methode dargestellt, welche im Privatlaboratorium des Herrn Professor Thiele aufgefunden wurde.*)

Reduction der Dibenzalpropionsäure zur 1.4-Diphenyl-3-buten-2-methylsäure (α-Benzylphenylisocrotonsäure)

$$C_6H_5CH=CH-CH(COOH)-CH_2-C_6H_5$$

50 g Dibenzalpropionsäure werden in 500 g Alkohol siedend gelöst. Nach Zusatz von 70 g Eisessig trägt man langsam die $2^1/_2$-fache theoretische Menge, etwa 750 g, dreiprozentiges Natriumamalgam im Zeitraume von 3—4 Stunden ein (vergl. die Reduktion der Phenylcinnamenylacrylsäure). Die gelbe Lösung wird allmählich fast farblos. Man trennt nun vom Quecksilber, destilliert den grössten Teil des Alkohols ab und giesst den Rückstand in Wasser, dem man etwas Salzsäure zugefügt hat. Die Säure fällt zunächst als schwach gelbliches Oel aus, erstarrt jedoch sehr bald zu dicken Krystallen, welche man abfiltrieren oder ausäthern kann. Der Schmelzpunkt der Rohsäure liegt bei 115°–120°. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus dem gleichen Gewicht 85-prozentigem Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 124°. Ausbeute 80—90% der Theorie.

*) Thiele, Ann. 306, 145.

0,2669 g Substanz gaben 0,7906 g CO_2 entsprechend 0,21562 g C und 0,1571 g H_2O entsprechend 0,01745 g H.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C	80,95	80,79
H	6,35	6,54.

Die Säure krystallisiert aus Alkohol in vollkommen farblosen dicken wohlausgebildeten Krystallen, welche sich in allen organischen Lösungsmitteln ausser Ligroïn sehr leicht, in Wasser nicht lösen. In Sodalösung entfärbt sie Permanganatlösung augenblicklich.

Die 1.4-Diphenyl-3-buten-2-methylsäure ist ebenso wie die Dibenzalpropionsäure eine äusserst schwache Säure. Das Ammoniaksalz verliert schon beim Stehen in wässeriger Lösung an der Luft Ammoniak; es krystallisiert die freie Säure aus.

Sehr merkwürdig sind die Salze der Erdalkalien Calcium und Baryum:

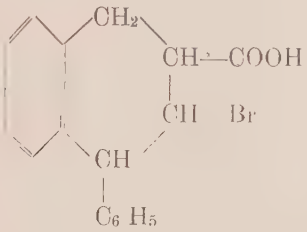
Fällt man eine ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorcalcium, so erhält man einen amorphen flockigen Niederschlag, der sich in viel Wasser löst. Der Niederschlag löst sich auch in fast allen organischen Lösungsmitteln. Sehr leicht geht er in Lösung mit Alkohol und Aceton; er verschwindet ferner sofort beim Durchschütteln mit Aether, Essigester, Benzol, Chloroform, teilweise auch beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff. Aus diesen Lösungen fällt Petroläther einen weissen Niederschlag, der beim Glühen auf dem Platinbleche einen feuerbeständigen Rückstand von Calciumcarbonat hinterlässt.

Das Baryumsalz fällt als harziger Niederschlag, öslich in viel Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol

und Aceton, Aether, Essigester, schwerer in Chloroform und Benzol, nur schwierig in Schwefelkohlenstoff und nicht in Petroläther.

Es gelang nicht, ein Salz der Säure in krystallisiertem Zustande zu erhalten.

ac-Tetrahydronaphtalin-1-Phenyl-2-Brom-3-Carbonsäure.



10 g 1.4-Diphenyl-3-buten-2-methylsäure werden in 60—70 g Chloroform gelöst. Nachdem man die Lösung auf 0° abgekühlt, lässt man unter beständiger Kühlung und Umschütteln des Kolbens langsam 2 ccm Brom (1 Molekül Brom auf 1 Molekül Säure) aus einer Bürette zutropfen. Bis zum Ende der Reaktion wird jeder Tropfen Brom beim Umschütteln momentan entfärbt. Gleichzeitig tritt, selbst wenn man bei noch niederer Temperatur (bei — 15°) arbeitet, lebhafte Bromwasserstoffentwicklung ein. Schon lange, ehe alles Brom zugegeben ist, beginnen sich weisse Krystallblättchen aus der Flüssigkeit abzuscheiden. Nach Beendigung der Reaktion lässt man noch kurze Zeit bei 0° stehen und filtriert. Der Niederschlag (etwa 8 g) besteht aus reiner ac-Tetrahydro-1-Phenyl-2-Brom-3-carbonsäure. Die Chloroformmutterlauge wird eingedampft und aus Benzol um-

krystallisiert. Ausbeute: 100% vom angewandten Material. Zur Analyse wurde die Säure nochmals aus Benzol umkrystallisiert und bei 105° getrocknet. Sie schmilzt bei mässig schnellem Erhitzen bei 204—205° unter Zersetzung.

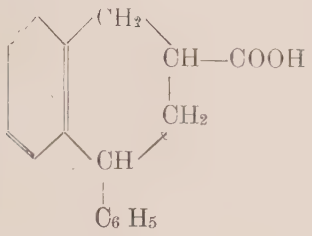
0,1928 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,4342 g CO_2 entsprechend 0,11842 g C und 0,0823 g H_2O entsprechend 0,00914 g H.

0,3181 g Substanz gaben 0,1804 g AgBr entsprechend 0,07676 g Br.

Berechnet für $C_{17}H_{15}BrO_2$:		Gefunden:
C	61,63	61,42
H	4,53	4,74
Br	24,17	24,13

Die Säure entfärbt, in Alkohol gelöst und mit wenig Soda versetzt, Permanganatlösung nicht. Sie löst sich in kalter verdünnter Sodalösung. Aus Methylalkohol krystallisiert sie in farblosen prachtvollen Nadeln; aus heissem Benzol, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, fällt sie beim Erkalten als weisses Krystallpulver aus. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether und Aceton; recht schwer in Benzol und Chloroform, gar nicht in Petroläther und Wasser.

ac-Tetrahydronaphtalin-1-Phenyl-3-Carbonsäure



10 g bromhaltige Säure werden in 100 g Eisessig siedend gelöst und unter Rückflusskühlung 20—30 Minuten mit 12—15 g Zinkstaub gekocht. Dann saugt man heiss vom Zinkstaub ab und kocht diesen noch zweimal mit je 20 g Eisessig aus. Die vereinigten heissen Filtrate werden mit dem gleichen Gewicht kochenden Wassers verdünnt. Beim Erkalten scheidet sich die bromfreie Säure in fast vollkommen reinem Zustande in feinen Nadeln aus. Zur Analyse wurde sie nochmals aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Schmelzpunkt 177°.

0,1673 g Substanz gaben 0,4956 g CO_2 entsprechend 0,13516 g C und 0,0987 g H_2O entsprechend 0,01097 g H.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	80,95	80,79
H	6,35	6,56

Am schönsten krystallisiert die Säure aus Methylalkohol in seidenglänzenden langen Nadeln. Sie ist unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in den

übrigen organischen Lösungsmitteln. Alkalische verdünnte Permanganatlösung entfärbt sie nicht.

Natriumsalz, $C_{17}H_{15}O_2Na + 6H_2O$:

Man löst die Säure in der berechneten Menge Sodalösung, kühlt auf niedrige Temperatur ab und krystallisiert das Salz nochmals aus heissem Wasser um. Schöne glänzende Nadeln. Das lufttrockne Salz gibt fast ein ganzes Krystallwasser schon im Vacuum über Schwefelsäure ab.

0,4431 g Substanz, lufttrocken, verloren beim Trocknen im Toluolbade 0,1265 g H_2O und gaben 0,0802 g Na_2SO_4, entsprechend 0,02598 g Na.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_2Na + 6H_2O$:		Gefunden:
H_2O	28,28	28.55
Na	6,02	5,88

Methylester, $C_{18}H_{18}O_2$:

Man löst 5 g Säure im zehnfachen Gewicht dreiprozentiger methylalkoholischer Salzsäure und lässt über Nacht stehen oder kocht einige Zeit am Rückflusskühler. Beim Erkalten scheidet sich der Ester in prachtvollen Nadeln aus, welche man zur völligen Reinigung nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 82°.

0,1809 g Substanz gaben 0,5404 g CO_2 entsprechend 0,14738 g C und 0,1135 g H_4O, entsprechend 0,0126 g H.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2$:		Gefunden:
C	81,20	81,47
H	6,77	6,97

Bildung der ac-Tetrahydronaphtalin-1-Phenyl-3-carbonsäure beim Kochen von 1.4-Diphenyl-3-buten-2-methylsäure mit Eisessig und Schwefelsäure.

3 g Säure werden mit 10 g Eisessig und 3 g Schwefelsäure 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das braune Reaktionsprodukt wird in überschüssige verdünnte kalte Sodalösung eingegossen und sofort ausgeäthert. Der Aether hinterlässt nach dem Abdestillieren einen nur sehr geringen Rückstand. Man säuert die alkalische Lösung an und filtriert die bald krystallinisch erstarrende Säure ab. Zur Reinigung führt man die Säure in ihr Natriumsalz über und krystallisiert dasselbe mehrmals aus Wasser um. Der Schmelzpunkt der daraus wieder abgeschiedenen Säure liegt, noch immer äusserst unscharf, zwischen 140° und 160°. Man löst darauf in Methylalkohol und lässt ganz langsam auskrystallisieren. Es scheiden sich die für ac-Tetrahydronaphtalin-1-Phenyl-3-carbonsäure charakteristischen prachtvollen zu Drusen vereinigten Nadeln ab, welche nunmehr bei 175° schmelzen. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol steigt der Schmelzpunkt auf 177°.

0,1053 g Substanz gaben 0,3138 g CO_2 entsprechend 0,08558 g C und 0,0645 g H_2O entsprechend 0,00717 g H.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	80,95	81,27
H	6,35	6,81

Die volle Identität der beiden, auf verschiedenen

Wegen erhaltenen Säuren ergibt sich klar aus folgenden Versuchen:

Eine Probe von beiden Säuren wurde im Mörser innig miteinander verrieben. Der Schmelzpunkt des Gemisches lag bei 177°. Nach dem Erstarren wurde nochmals der Schmelzpunkt genommen und unverändert gefunden. Ferner wurde eine Probe der nach der zweiten Methode erhaltenen Säure durch Lösen in dreiprozentiger methylalkoholischer Salzsäure in den Ester umgewandelt. Nach mehrstündigem Stehen krystallisierte der Ester in schönen, bei 82° schmelzenden Nadeln aus.

Oxydation der ac-Tetrahydronaphtalin-1-phenyl-3-carbonsäure zur o-Benzoylbenzoësäure.

5 g Säure werden in 500 ccm 15-prozentiger Sodalösung gelöst und kochend mit einer 5-prozentigen Permanganatlösung oxydiert. Nachdem etwa 20 g Permanganat verbraucht sind, bleibt die Farbe längere Zeit bestehen. Es wird nun in schwefelsaurer Lösung weiteroxydiert, bis das Permanganat nur mehr langsam angegriffen wird. Darauf gibt man Bisulfitlösung zu, bis das überschüssige Permanganat entfärbt und aller Braunstein in Lösung gegangen ist. Man lässt erkalten und nimmt das abgeschiedene Oel in Aether auf. Nach längerem Stehen im Vacuum beginnt die Krystallisation.

Die Krystalle werden mehrmals aus hochsiedendem Ligroïn unter Zusatz von Tierkohle und dann noch einige Male aus Wasser umkrystallisiert. Lässt man die so gereinigte Säure lufttrocken werden und bestimmt dann den Schmelzpunkt, so findet man denselben bei

90°—95°; trocknet man die Krystalle vorher bei 100°, so liegt der Schmelzpunkt bei 127°.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab die für o-Benzoylbenzoësäure berechneten Werte:

0.2098 g Substanz verloren beim Trocknen auf dem Wasserbade 0,0151 g H_2O und gaben 0,5280 g CO_2 entsprechend 0,1440 g C und 0,0817 g H_2O entsprechend 0.00908 g H.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3 + H_2O$:		Gefunden:
C	68,85	68,64
H	4,10	4,33
H_2O	7,38	7,19

Die Säure löst sich ziemlich leicht in heissem Benzol und krystallisiert daraus in dicken Prismen. In heissem Wasser löst sie sich schwerer; beim Erkalten trübt sich die Lösung zunächst, um dann allmählich lange dünne Nadeln anschiessen zu lassen, welche oft das Becherglas der ganzen Breite nach durchsetzen.

Diese Eigenschaften stimmen genau mit den für o-Benzoylbenzoësäure angegebenen überein.

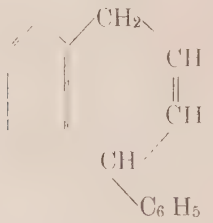
Sicher wird die Identität mit o-Benzoylbenzoësäure festgestellt durch den Uebergang in Anthrachinon:

Eine Probe der analysenreinen Säure wird (nach dem von Perkin angegebenen Verfahren) eine halbe Stunde mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade auf 100° erwärmt. Verdünnt man nun mit Wasser, so erhält man einen reichlichen Niederschlag von Anthrachinon. Man übersättigt mit Natronlauge und versetzt mit etwas Zinkstaub. Sofort färbt sich die

Flüssigkeit durch Bildung von Oxanthranol intensiv rot. Filtriert man vom Zinkstaub ab und schüttelt tüchtig um, so tritt wieder Entfärbung ein; durch den Luftsauerstoff wird das Oxanthranol zu Anthrachinon oxydiert, welches sich aus der alkalischen Lösung wieder abscheidet.

Daraus geht zweifellos hervor, dass in dem Oxydationsprodukt der ac-Tetrahydronaphtalin-1-Phenyl-3-carbonsäure thatsächlich o-Benzoylbenzoësäure vorliegt.

Ueberführung der ac-Tetrahydronaphtalin-1-phenyl-2-brom-3-karbonsäure in Δ2-Dihydro-1-phenylnaphtalin.



5 g Säure werden in 40 g Alkohol gelöst und überschüssige verdünnte Sodalösung zugegeben; man erhält die Lösung kurze Zeit im Sieden, verdünnt dann mit Wasser und äthert aus. Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrt der Rückstand sofort beim Erkalten.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird der Schmelzpunkt bei 50° konstant.

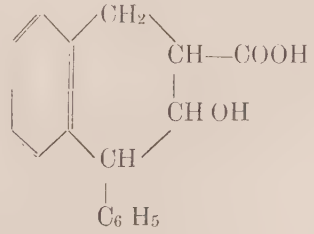
0,1460 g Substanz gaben 0,4982 g CO_2 entsprechend 0,13588 g C und 0,0911 g H_2O entsprechend 0,01012 g H.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}$	Gefunden:
C	93,20	93,07
H	6,80	6,93

Das Δ2-Dihydro-1-phenylnaphtalin entfärbt, in Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Soda versetzt, nach kurzer Zeit verdünnte Permanganatlösung und addiert in Chloroformlösung Bromdampf in wenigen Augenblicken.

Ausserordentlich gross ist das Krystallisationsvermögen des Kohlenwasserstoffs. Aus Methylalkohol krystallisiert er in herrlichen Nadeln von wunderbarem Glanz. Es scheint deshalb auffällig, dass der um 2 Wasserstoffatome ärmere Kohlenwasserstoff, das α-Phenylnaphtalin eine Flüssigkeit ist, wie Möhlau und Berger[1]) angeben. Man sollte erwarten, das α-Phenylnaphtalin würde etwas höher schmelzen als dieser Kohlenwasserstoff und zum mindesten ebenso schön krystallisieren.

Neben dem Kohlenwasserstoff entsteht aus der ac-Tetrahydronaphtalin-1-phenyl-2-brom-3-carbonsäure beim Kochen in Sodalösung eine Oxysäure, die ac-Tetrahydronaphtalin-1-phenyl-2-oxy-3-carbonsäure,



[1]) Möhlau und Berger, Ber. 26, 1198.

Um diese zu gewinnen, säuert man die von dem Kohlenwasserstoff durch Ausäthern befreite alkalische Lösung mit Schwefelsäure an. Die ausfallende Oxysäure wird mit Aether aufgenommen und aus Benzol umkrystallisiert. Sie schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus viel Benzol bei 194°.

0,1548 g Substanz gaben 0,4319 g CO_2 entsprechend 0,1178 g C und 0,0844 g H_2O, entsprechend 0,00938 g H.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$:	Gefunden:
C	76,12	76,09
H	5,97	6,06

Die Oxysäure krystallisiert aus Benzol in wohlausgebildeten, dicken, würfelähnlichen Krystallen. Alkalische Permanganatlösung entfärbt sie nicht.

Da beim Kochen der ac-Tetrahydronaphtalin-1-phenyl-2-brom-3-carbonsäure mit Sodalösung stets neben dem Kohlenwasserstoff in wechselnden Mengen die Oxysäure sich bildet, so ist die Methode zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs wenig geeignet. Fast quantitative Ausbeuten an Kohlenwasserstoff liefert folgendes Verfahren:

5 g der bromhaltigen Säure werden in 10 g Diaethylanilin gelöst und kurze Zeit gekocht. Nachdem die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat, giesst man in verdünnte Salzsäure. Der ausfallende Kohlenwasserstoff wird in Aether aufgenommen. Nachdem man die ätherische Lösung mit Salzsäure, Wasser und schliesslich mit Natronlauge gewaschen hat, trocknet man mit Chlorcalcium und destilliert den Aether ab. Der Rückstand erstarrt rasch beim Erkalten und besteht aus fast reinem Δ 2-Dihydro-1-Phenylnaphtalin. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol: 50°.

Zweite Abteilung.

Addition von Blausäure an Cinnamylidenmalonsäuremethylester.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Die Cinnamylidenmalonsäure wurde im wesentlichen nach dem Verfahren von Liebermann[1]) hergestellt. Die Rohausbeute entsprach der Liebermann'schen Angabe (210 g aus 200 g Molonsäure), doch lässt sich daraus durch Umkrystallisieren weit mehr reine Säure gewinnen (140—150 g anstatt 110 g). Wesentlich erhöhen lässt sich die Ausbeute auf folgendem Wege:

Man setzt der Eisessigmutterlauge der Cinnamylidenmalonsäure soviel Essigsäureanhydrid hinzu, als der bei der Reaktion gebildeten Wassermenge entspricht und lässt längere Zeit in der Kälte stehen. Es tritt nochmals reichliche Krystallabscheidung ein, und lassen sich so im ganzen leicht 70—80% der Theorie an Cinnamylidenmalonsäure gewinnen. Bei der Verarbeitung der Säure auf den Ester ist es am vorteilhaftesten, die mit Chloroform sorgfältig gewaschene Rohsäure zu esterifizieren und den Ester zu reinigen, da man beim Umkrystallisieren des Esters fast gar keine Verluste hat.

[1]) Liebermann, Ber. 28, 1439.

Cinnamylidenmalonsäuremethylester

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = C\begin{matrix}COO\,CH_3\\COO\,CH_3\end{matrix}$$

100 g Cinnamylidenmalonsäure werden mit 1 kg dreiprozentiger methylalkoholischer Salzsäure etwa 10 Stunden gekocht. Darauf destilliert man den Methylalkohol zu etwa zwei Dritteln ab und giesst den Rest in überschüssige eiskalte Sodalösung, welche durch eine Turbine in heftige Bewegung versetzt ist. Die Ester erstarrt sehr bald in dicken gelben Krystallen. Nachdem man noch eine Stunde mit der Turbine weiter gerührt hat, setzt sich der Ester zu Boden; die überstehende Flüssigkeit wird vollkommen klar. Nun filtriert man den Ester ab und krystallisert ihn aus Alkohol um. Schmelzpunkt 67°. Ausbeute quantitativ.

0,3882 g Substanz gaben 0,9683 g CO_2 entsprechend 0,2641 g C und 0,2037 g H_2O entsprechend 0,02263 g H.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_4$:	Gefunden:
C	68,29	68,03
H	5,69	5,83

Der Ester löst sich in allen organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther. Aus Alkohol krystallisert er in gelben, sehr gross und deutlich ausgebildeten Krystallen, welche das Aussehen flacher rhombischer Pyramiden besitzen und offenbar sehr zur Zwillingsbildung neigen.

Der Aethylester, auf ähnlichem Wege gewonnen, schmilzt bei 36°.

Beide Ester geben durch Verseifung Cinnamylidenmalonsäure zurück.

Versuche, den Ester direkt durch Condensation von Malonester mit Zimmtaldehyd darzustellen, gaben nur recht schlechte Ausbeuten.*)

Cinnamenylbernsteinsäure.

$$C_6H_5CH = CH - CH - CH_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad COOH\ COOH$$

Man löst 10 g Cinnamylidenmalonsäuremethylester in 150 g Alkohol und lässt zu der siedenden Lösung allmählich im Verlaufe von $^3/_4$ Stunden aus einem Tropftrichter eine Lösung von 2,6 g Cyankalium (1 Molekül auf 1 Molekül Ester) in 30 g Wasser zutropfen. Man erhält noch eine halbe Stunde im Sieden, destilliert dann $^2/_3$ der Flüssigkeit ab, verdünnt mit Wasser und ätherт aus. (Aie ätherische Lösung enthält eine Menge eines dunklen Oeles. Dieses wird durch zweistündiges Kochen mit etwa 100 g fünfprozentiger Aetzkalilösung verseift. Die weitere Verarbeitung gestaltet sich ebenso wie unten angegeben ist. Es lassen sich auf diesem Wege 1 –2% vom Gewicht des angewandten Esters an reiner Säure gewinnen.) Nun wird mit Salzsäure angesäuert und wieder ausgeäthert. Der Aetherrückstand

*) Anm.: Bei diesen Versuchen entstand nebenher in reichlicher Menge Zimmtaldehyddiacetat, welches Rebuffat[1]) bei einer ähnlichen Gelegenheit beim Kochen von Zimmtaldehyd mit Essigsäureanhydrid und penylessigsaurem Natrium erhielt. Als Darstellungsmethode eignet sich folgendes:

Man kocht 2 Teile Zimmtaldehyd mit 5 Teilen Essigsäureanhydrid 3 Stunden im Oelbade. Dann giesst man in Wasser, und lässt längere Zeit stehen. Wenn alles Essigsäureanhydrid zerstört ist, bleibt das Zimmtaldehyddiacetat als gelbliche krystallinische Masse zurück, welche aus Petroläther in Blättchen krystallisiert. Schmelzpunkt 85°.

[1]) Rebuffat, Gaz. chim. 20, 158.

wird mit etwa 200 g fünfprozentiger Kalilösung in einer mit einem Uhrglase bedeckten Kasserole gekocht. Sofort beginnt lebhafte Ammoniakentwicklung. Nach zwei Stunden ist die Ammoniakreaktion der entweichenden Dämpfe nur noch schwach; man filtriert von den Schmieren ab, säuert an und nimmt die beim Erkalten halb fest gewordene Säure mit Aether auf. Die sorgfältig getrocknete Lösung hinterlässt beim Verdampfen des Aethers ein bald fast völlig erstarrendes Oel. Die so gewonnene Rohsäure wird zur Reinigung zunächst in ihr Anhydrid übergeführt. Man kocht sie zu diesem Zwecke etwa eine Stunde mit überschüssigem Acetylchlorid, bis alle Säure in Lösung gegangen ist, und die anfangs sehr lebhafte Salzsäureentwicklung fast aufgehört hat. Das Reaktionsgemisch bringt man in eine offne Schale, und lässt es über Nacht im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure stehen. Dadurch wird alles Acetylchlorid und der grösste Teil des gebildeten Essigsäureanhydrids weggenommen. Die zum grösseren Teile erstarrte Masse wird in einer Reibschale mit verdünnter Sodalösung verrieben. Sie bläht sich zuerst stark auf, wird allmählich flockig bis pulvrig, während die Sodalösung eine intensiv rotviolette Farbe annimmt. Sobald keine Kohlensäureentwicklung mehr wahrzunehmen ist, saugt man den Niederschlag ab und wäscht ihn solange mit Sodalösung aus, bis die Waschflüssigkeit nur mehr schwach gefärbt abläuft. Das auf dem Filter bleibende Anhydrid wird dabei fast farblos.

Um das Anhydrid wieder in die Säure zu verwandeln, kocht man es kurze Zeit mit Sodalösung, wobei man zur Wegnahme von Schmieren Tierkohle zusetzt. Nach dem Filtrieren säuert man mit Salzsäure

an, bringt die ausgefallene Säure durch Kochen, event. durch Zusatz von etwas Wasser in Lösung und kocht noch $^1/_2$—1 Stunde mit Tierkohle. Dann saugt man rasch von der Tierkohle ab. Im Filtrate fällt die Säure sofort als fast weisser, feinpulvriger, sandiger Niederschlag zu Boden, welcher nach mehrstündigem Stehen abgesaugt wird. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus kochendem Wasser erhält man die Säure ganz rein. Sie schmilzt unzersetzt bei 173°.

0,1597 g Substanz gaben 0,3821 g CO_2 entsprechend 0,10422 g C und 0,0810 g H_2O entsprechend 0,0090 g H

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4$	Gefunden:
C	65,45	65,26
H	5,46	5,64

Die Ausbeute ist etwas wechselnd; sie beträgt durchschnittlich 13% vom Gewicht des angewandten Esters. Grössere Mengen als 10 g zu verarbeiten, empfiehlt sich nicht, da die Ausbeute darunter leidet.

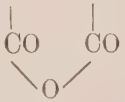
Die schlechte Ausbeute erklärt sich daraus, dass die Cinnamenylbernsteinsäure nur ein Zwischenprodukt ist. Da auf 1 Molekül Cinnamylidenmalonsäuremethylester nur 1 Molekül Cyankalium angewandt wird, so bleibt erstens ein Teil des Ausgangsmaterials unverändert (es lässt sich Cinnamylidenmalonsäure aus dem sodalöslichen Anteil der mit Acetylchlorid behandelten Säuren gewinnen) und zweitens geht wohl ein Teil in die Tricarbonsäure über, deren Darstellung später beschrieben ist.

Die Cinnamenylbernsteinsäure ist äusserst leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Aceton, ziemlich leicht in Aether, sehr schwer in Benzol, Chloroform,

Ligroin, ziemlich leicht auch in kochendem Wasser. Löst man sie in wenig Alkohol und verdünnt vorsichtig mit Wasser, so erhält man sie nach mehrtägigem Stehen in dicken prismatischen, farblosen Krystallen.

Alkalische Permanganatlösung entfärbt sie augenblicklich.

Anhydrid, $C_6H_5CH=CH-CH-CH_2$

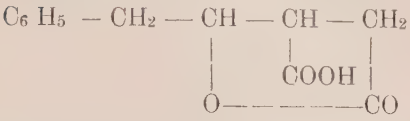


Erwärmt man die Säure mit überschüssigem Acetylchlorid einige Zeit auf dem Wasserbade, so tritt unter lebhafter Salzsäureentwicklung klare Lösung ein. Nachdem die Reaktion beendet ist, verdunstet man das überschüssige Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid über Natronkalk und Schwefelsäure im Vacuum und krystallisiert den harten Rückstand aus Benzol-petroläther um. Schmelzpunkt 116°. Weisses Krystallpulver. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln ausser Petroläther.

0,1056 g Substanz gaben 0,2754 g CO_2 entsprechend 0,07512 g C und 0,0499 g H_2O entsprechend 0,00554 g H.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3$	Gefunden:
C	71,29	71,14
H	4,95	5,24

Benzylparaconsäure,



Wie schon erwähnt, wurde diese Lactonsäure erhalten bei dem Versuche, die Cinnamenylbernsteinsäure in ein Hydrobromid überzuführen und in diesem durch Reduktion mit Zinkstaub das Brom durch Wasserstoff zu ersetzen.

Uebergiesst man 1 Teil Cinnamenylbernsteinsäure mit 5 Teilen einer gesättigten Bromwasserstoffeisessiglösung, so erhält man nach mehrtägigem Stehen, ohne dass völlige Lösung eintritt, ein gesättigtes, bromhaltiges Reaktionsprodukt, welches jedoch bei der Reduktion mit Zinkstaub fast ausschliesslich die Lactonsäure liefert, so dass es wohl im wesentlichen schon daraus bestanden hat.*)

Zur Darstellung verfährt man zweckmässig wie folgt:

2 g Cinnamenylbernsteinsäure werden in 20 g 20prozentiger Bromwasserstoffeisessiglösung auf dem Wasserbade gelöst und noch 2 Stunden erwärmt. Wenn eine Probe gegen $KMnO_4$ + Soda gesättigt ist, giesst man in Wasser, kocht auf, um die Lactonisierung vollständig zu machen und äthert nach dem Erkalten die Lactonsäure sehr sorgfältig aus. Nach dem Verdunsten des Aethers verjagt man die Essigsäure mit Wasserdampf. Beim Durchleiten des Wasserdampfes scheidet sich die Lactonsäure als Oel ab, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung löst man die Rohsäure

*) Die Analyse bezieht sich auf Substanz, die auf diesem Wege erhalten wurde.

in Aether und gibt das gleiche Volumen Schwefelkohlenstoff zu; die ganz klare Lösung wird soweit eingeengt, dass sich in der Wärme eben Krystalle abzuscheiden beginnen. Man lässt erkalten, filtriert die Krystalle ab und krystallisiert noch mehrmals in der gleichen Weise um. Dabei steigt der Schmelzpunkt auf 93°.

0,1429 g Substanz gaben 0,3423 g CO_2 entsprechend 0,09336 g C und 0,0723 g H_2O entsprechend 0,00803 g H.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4$:	Gefunden:
C	65,45	65,33
H	5,46	5,62

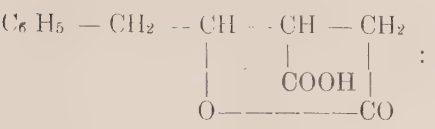
Die Benzylparaconsäure löst sich leicht in warmem Wasser, Alkohol, Aceton und Aether, schwer in Benzol und Chloroform, gar nicht in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Aus Aetherschwefelkohlenstoff krystallisiert sie in dicken Krystallkörnern oder schönen Prismen. Ihre sodaalkalische Lösung entfärbt Permanganatlösung nicht.

Um zu beweisen, dass die Benzylparaconsäure einen Carboxylrest und einen Lactonring enthält, wurde sie mit Barytwasser titriert:

0,2371 g Substanz, in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser stark verdünnt, verbrauchten in der Kälte 12,45 ccm Barytwasser (1 ccm = 0,00774 g Aetzbaryt, $Ba(OH)_2$).

Nach dem Kochen mit einem geringen Ueberschuss von Barytwasser und Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$-n-Oxalsäure wurden nochmals 11,45 ccm verbraucht, also im ganzen 23,90 ccm.

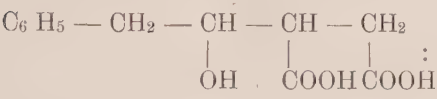
Berechnet auf Lactonsäure



11,95 ccm

Gefunden: 12,45 ccm

Berechnet auf Oxydicarbonsäure



23,85 ccm

Gefunden: 23,90 ccm

Reduktion der Cinnamenylbernsteinsäure zur Phenäthylbernsteinsäure.

Es wurde zunächst versucht, mit Natriumamalgam die Reduktion auszuführen; doch es gelang unter keinen Bedingungen, eine gesättigte Säure zu bekommen. Ebensowenig Erfolg hatten Versuche, in äthyl- oder amylalkoholischer Lösung mit metallischem Natrium zwei Wasserstoffatome anzulagern. Zum Ziele führte endlich die Reduktion mit starker Jodwasserstoffsäure:

5 g Cinnamenylbernsteinsäure werden 3 Stunden mit 50 g Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkte 127° (spez. Gew. = 1,70) unter Zusatz von etwas rotem Phosphor am Rückflusskühler gekocht. Der überschüssige Phosphor wird abgesaugt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrat schüttelt man nach dem

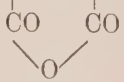
Erkalten die Säure mit Aether aus, wäscht die Aetherlösung mit schwefliger Säure und mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und destilliert den Aether ab. Die hinterbleibende weisse Krystallmasse kocht man mit viel hochsiedendem Ligroïn (Siedep. 95—105°) aus, filtriert von dem ungelösten Oel ab und krystallisiert die aus dem Filtrate langsam sich abscheidenden Krystalle noch einige Male aus viel Benzol um. Schmelzpunkt 136°. Weisses Krystallpulver.

0,1297 g Substanz gaben 0,3091 g CO_2 entsprechend 0,0843 g C und 0,0774 g H_2O entsprechend 0,0086 g H.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$:	Gefunden:
C	64,86	64,99
H	6,31	6,63

Die Phenäthylbernsteinsäure ist leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol, Aceton, Aether, schwer in Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Alkalische Permanganatlösung entfärbt sie nicht.

Anhydrid, $C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH - CH_2$



Es wird ebenso gewonnen, wie das der Cinnamenylbernsteinsäure (siehe oben). Zur Reinigung krystallisiert man es mehrmals aus hochsiedendem Ligroin (Siedep. 95°—105°) um. Schmelzpunkt 56°. Es ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Schwefelkohlensoff, nicht in Petroläther.

0,1789 g Substanz gaben 0,4619 g CO_2 entsprechend 0,1260 g C und 0,0958 g H_2O entsprechend 0,01064 g H.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3$	Gefunden:
C	70,59	70,41
H	5,88	5,95

Tolilsäure $C_{19}H_{21}O_3N$: Man löst das Anhydrid in wenig Benzol und gibt dazu eine Auflösung von der berechneten Menge p-Toluidin in Benzol. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung der in Benzol unlöslichen Tolilsäure in Form eines feinpulvrigen, weissen Niederschlags, der aus verdünntem Alkohol in schönen farblosen Nadeln auskrystallisiert. Schmelzpunkt 146°.

0,1308 g Substanz gaben 5,4 ccm N bei 12° und 721mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{21}O_3N$:	Gefunden:
N	4,50	4,65.

Saures Ammoniaksalz, $C_6H_5 — C_4H_7 \begin{cases} COOH \\ COO\,NH_4 \end{cases}$

Es entsteht beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung der Säure auf dem Wasserbade. Es krystallisiert aus Wasser in prachtvollen Blättern und schmilzt bei 185° unter Zersetzung (vergl. saures Ammoniaksalz der synthetisch erhaltenen Phenäthylbernsteinsäure; daselbst auch Analyse).

Synthese der Phenäthylbernsteinsäure aus 1.4-Hydrocinnamylidenmalonsäureester.

Die zunächst folgenden Untersuchungen über die Darstellung, Eigenschaften und Salze der 1.4- und

3.4-Hydrocinnamylidanmalonsäure wurden in Verfolgung eines anderen Zieles ausgeführt von Herrn Johannes Schleber; sie wurden leider durch den plötzlichen Tod des Herrn Schleber unterbrochen. Die Resultate mögen nun, soweit sie für die vorliegende Arbeit von Wichtigkeit sind, an dieser Stelle veröffentlicht werden.

1.4-Hydrocinnamylidenmalonsäure.

$$C_6H_5 - CH_2 - CH = CH - CH\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

Man löst 10 g Cinnamylidenmalonsäure in einer Auflösung von 16 g Krystallsoda in 140 ccm Wasser, kühlt auf 0° ab und gibt in einzelnen Portionen 160 g dreiprozentiges Natriumamalgam zu. Bei starkem Umrühren mit der Turbine (ohne Turbine ist die Reduktion auch mit viel mehr Amalgam kaum vollständig zu machen) und Durchleiten eines schnellen Kohlensäurestromes ist die Reaktion nach 2—3 Stunden zu Ende. Man erkennt das Ende daran, dass eine Probe, mit Schwefelsäure angesäuert, auch nach dem Umschütteln und längerem Stehen rein weiss bleibt. Ist dies der Fall, so giesst man vom Quecksilber ab, filtriert und säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an. Die 1.4-Hydrocinnamylidenmalonsäure fällt in glänzenden weissen Blättchen aus. Man lässt zur völligen Abscheidung der Säure über Nacht stehen. Die Säure ist nahezu rein und zur weiteren Verarbeitung vollkommen brauchbar. Ausbeute 85% der Theorie. Zur Analyse wurde sie aus Benzol umkrystallisiert.

I. 0,2178 g Substanz gaben 0,5202 g CO_2 entsprechend 0,1419 g Kohlenstoff und 0,1098 g H_2O entsprechend 0,0122 g H.

II. 0,1923 g Substanz gaben 0,4618 g CO_2 entsprechend 0,12594 g C und 0,0965 g H_2O entsprechend 0,01072 g H.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4$:	Gefunden:
C	65,45	I. 65,14 II. 65,49
H	5,46	5,60 5.58

Der Schmelzpunkt der Säure ist sehr von der Art des Erhitzens abhängig und liegt bei mässig schnellem Erwärmen zwischen 106° und 108° unter Kohlensäureverlust. Auch beim Kochen mit Wasser, in welchem sie ziemlich löslich ist, spaltet sie Kohlensäure ab.

Der Methylester ist eine nicht destillierbare Flüssigkeit.

Natriumsalz, $C_{12}H_{10}O_4Na_2$: Man neutralisiert die Säure mit der berechneten Menge Soda und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Das Natriumsalz bleibt als schwach gelbliche Masse zurück, welche beim Waschen mit Alkohol und Aether rein weiss wird.

0,2018 g Substanz gaben 0,1082 g Na_2SO_4 entsprechend 0,03505 g Na.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4Na_2$:	Gefunden:
Na	17,42	17,37.

Baryumsalz, $C_{12}H_{10}O_4Ba + H_2O$:

Versetzt man die ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbaryum, so fällt das Baryumsalz als ein

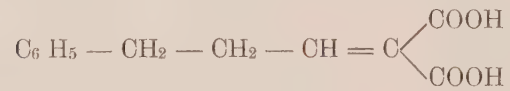
gallertartiger Niederschlag aus, der beim Aufkochen krystallinisch wird. Das Salz gibt bei 100° noch kein Krystallwasser ab, bei höherer Temperatur beginnt es sich zu zersetzen. Die Baryumbestimmung ergab, dass das Salz ein Molekül Krystallwasser enthält.

I. 0,2488 g Substanz gaben 0,1548 g $BaSO_4$ entsprechend 0,0910 g Ba.

II. 0,1979 g Substanz gaben 0,1228 g $BaSO_4$ entsprechend 0,0722 g Ba.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4Ba + H_2O$:	Gefunden:
Ba	36,73	I. 36,58 II. 36,49

3.4-Hydrocinnamylidenmalonsäure



20 g 1.4-Hydrocinnamylidenmalonsäure werden in einer Lösung der doppelten berechneten Menge Aetznatron in 100 ccm Wasser aufgelöst und 2 Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt. Es scheiden sich Flocken und etwas Oel ab. Nach dem Erkalten filtriert man von den (anscheinend anorganischen) Flocken ab, nimmt das Oel in Aether auf, verjagt den gelösten Aether mit Wasserdampf und säuert nach dem Erkalten an. Die 3.4-Hydrocinnamylidenmalonsäure scheidet sich als blass gelbes Oel ab, welches bald erstarrt. Man filtriert ab und krystallisiert aus Benzol um. Schmelzpunkt bei nicht zu raschem Erhitzen 115°—116°. Ausbeute etwa 60% der Theorie. Sehr schwach gelblich gefärbte Krusten aus Benzol.

0,2250 g Substanz gaben 0,5380 g CO_2 entsprechend 0,1467 g C und 0,1119 g H_2O entsprechend 0,0124 g H.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4$:	Gefunden:
C	65,45	65,20
H	5,46	5,53

Baryumsalz, $C_{12}H_{10}O_4Ba + H_2O$:

Das Baryumsalz wird ebenso dargestellt wie das der isomeren Säure; doch ist zu beachten, dass es weit wasserlöslicher ist. Eine direkte Wasserbestimmung ist aus demselben Grunde wie bei dem Salz der andern Säure unmöglich.

I. 0,1950 g Substanz gaben 0,1217 g $BaSO_4$ entsprechend 0,07153 g Ba.

II. 0,2042 g Substanz gaben 0,1264 g $BaSO_4$ entsprechend 0,07432 g Ba.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4Ba + H_2O$:	Gefunden:	
Ba	36,73	I. 36,68.	II. 36,40.

Methylester, $C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}C\begin{cases} COO\,CH_3 \\ COO\,CH_3 \end{cases}$

Man löst die Säure im zehnfachen Gewicht dreiprozentiger methylalkoholischer Salzsäure und lässt über Nacht stehen. Dann giesst man in Wasser, nimmt den Ester mit Aether auf, wäscht mit Sodalösung, trocknet und destilliert den Aether ab. Der hinterbleibende Ester wird 2 Stunden auf dem Wasserbade in einer offenen Schale erhitzt, um allen Aether zu entfernen.

Der Ester ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und ist direkt in rohem Zustande zur Weiterverarbeitung tauglich. Ausbeute quantitativ.

Addition von Blausäure an 3.4-Hydrocinnamylidenmalonsäuremethylester.

10 g Ester werden in 100 g Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 5,2 g Cyankalium (2 Moleküle Cyankalium auf 1 Molekül Ester) in 30 g Wasser versetzt. Beim Kochen färbt sich die Flüssigkeit schwach gelb; es entweicht Blausäure. Nach $1^1/_2$ Stunden gibt man noch 1 g Cyankalium zu und kocht wieder anderthalb Stunden. Nachdem man diese Operation nochmals wiederholt, ist die ganze Flüssigkeit fast klar wasserlöslich geworden; die Reaktion ist also beendet. Man destilliert den Alkohol zum grössten Teile ab, verdünnt mit Wasser, extrahiert die ganz geringe Trübung mit Aether und säuert die alkalische Lösung mit Salzsäure an. Die Nitrilsäure scheidet sich als gelbliches Oel ab. Der Versuch, die Nitrilsäure in reinem krystallisierten Zustande zu erhalten, misslang. Zwar beginnt das Oel nach Monate langem Stehen Krystalle abzuscheiden; dieselben erwiesen sich aber als das saure Ammoniaksalz der Phenaethylbernsteinsäure. Die Nitrilsäure ist also offenbar recht unbeständig und geht schon bei längerem Stehen an feuchter Luft in das saure Ammoniumsalz über.

Zur Gewinnung der Phenaethylbernsteinsäure nimmt man die aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure als Oel abgeschiedene Nitrilsäure mit Aether auf und verseift sie nach dem Verdunsten des Aethers

durch zweistündiges Kochen mit ca. 150 g zehnprozentiger Kalilauge. Nun lässt man erkalten, verdünnt mit Wasser und fällt mit Salzsäure die Phenaethylbernsteinsäure als gelbes Oel aus. Man äthert aus, trocknet mit $CaCl_2$ und verjagt den Aether. Das Oel erstarrt sehr bald. Zur Reinigung empfiehlt es sich, die Säure aus Wasser oder aus Benzol umzukrystallisieren. Schmelzpunkt 136°.

I. 0,1039 g Substanz gaben 0,2457 g CO_2 entsprechend 0,06701 g C und 0,0611 g H_2O entsprechend 0,0068 g H.

II. 0,1833 g Substanz gaben 0,4347 g CO_2 entsprechend 0,11855 g C und 0,1040 g H_2O entsprechend 0,01156 g H.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$:	Gefunden:	
C	64,86	I. 64,49	II. 64,67
H	6,31	6,53	6,30

Die Säure gleicht in ihren Eigenschaften völlig der oben beschriebenen, durch Reduktion der Cinnamenylbernsteinsäure erhaltenen gesättigten Dicarbonsäure. Auch Anhydrid und Tolilsäure, auf gleichem Wege wie dort (siehe da) gewonnen, zeigen gleichen Schmelzpunkt und gleiches Verhalten, wie die entsprechenden Derivate der auf dem anderen Wege gewonnenen Säure.

Anhydrid, $C_6H_5 — CH_2 — CH_2 — CH — CH_2$

$CO \quad CO$

O

Schmelzpunkt 56°.

0,1280 g Substanz gaben 0,3305 g CO_2 entsprechend 0,09014 g C und 0,0696 g H_2O entsprechend 0,00773 g H.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3$:	Gefunden:
C	70,59	70,41
H	5,88	6,04

Tolilsäure, $C_{19}H_{21}NO_3$. Schmelzpunkt 146°.

0,1536 g Substanz gaben 6,3 ccm N bei 11° und 716 mm.

	Berechnet auf $C_{19}H_{21}NO_3$:	Gefunden:
N	4,50	4,60

Saures Ammoniumsalz, $C_6H_5 . C_4H_7 \begin{matrix} COOH \\ COO\,NH_4 \end{matrix}$

Wie schon erwähnt, entsteht es beim Stehen der rohen Nitrilsäure an feuchter Luft. Die so erhaltenen Krystalle werden folgendermassen gereinigt:

Man löst in ziemlich viel siedendem Benzol. Aus dieser Lösung scheiden sich ganz langsam Krystallkrusten, schliesslich ein feines Krystallpulver ab, welches bei etwa 180° schmilzt und stark sauer reagiert. Die Krystalle sind jetzt unlöslich in organischen Lösungsmitteln ausser Eisessig, lösen sich dagegen ziemlich leicht in Wasser. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel schmelzen die Krystalle konstant bei 185° unter Zersetzung. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf das saure Ammoniumsalz der Phenäthylbernsteinsäure stimmten.

0,1557 g Substanz gaben 0,3426 g CO_2 entsprechend 0,09344 g C und 0,1005 g H_2O entsprechend 0,01117 g H.

0,2037 g Substanz gaben 10,8 ccm N bei 15,°5 und 723 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}NO_4$:	Gefunden:
C	60,25	60,01
H	7,12	7,17
N	5,86	5,89

Das Salz krystallisiert aus Wasser in glänzenden, oft zu Büscheln vereinigten Blättern. Die wässrige Lösung gibt beim Ansäuern mit Schwefelsäure einen Niederschlag, der durch Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse und Krystallisation als Phenäthylbernsteinsäure erkannt wurde.

Umgekehrt entsteht dasselbe Salz, wenn man die ammoniakalische Lösung der Säure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Phenylbutantricarbonsäure.

$$C_6H_5 — C_4H_6 \equiv (COOH)_3.$$

40 g Cinnamylidenmalonsäuremethylester werden in 650 g siedendem Alkohol gelöst und dazu langsam im Verlaufe von fünf Viertelstunden aus einem Tropftricher eine Lösung von 30 g CNK (etwa 3 Moleküle auf 1 Molekül Ester) in 50 g Wasser zutropfen gelassen. Man destilliert dann die Hauptmenge des Alkohols ab, verdünnt mit Wasser und äthert aus, um geringe Mengen noch unveränderten Esters wegzunehmen. Darauf säuert man an und äthert wieder aus. In den Aether gehen etwa 35—40 g eines braunen Oeles, welches nicht zum Erstarren gebracht werden kann und wohl

zum grössten Teile aus $C_6H_5C_4H_6\begin{matrix}CN\\CN\\COOH\end{matrix}$ besteht.

Man verseift das Oel durch mehrstündiges Kochen mit überschüssiger verdünnter Kalilauge, bis die Ammoniakentwicklung sehr schwach geworden ist. Nun lässt man erkalten, filtriert und säuert das Filtrat mit Salzsäure an. Es scheiden sich braune Schmieren ab. (Mit diesen fallen geringe Mengen Cinnamenylbernsteinsäure nieder, welche zuerst auf diesem Wege erhalten wurde.) Man verdünnt solange mit Wasser, als der Niederschlag beim Zusatz von Wasser sich noch vermehrt und giesst durch ein Faltenfilter. Die klare Flüssigkeit dampft man ein und entzieht der stark eingeengten Lösung die Tricarbonsäure durch häufiges Durchschütteln mit Aether. Nach dem Abdestillieren des Aethers erhält man die Tricarbonsäure als harte Krystallmasse. Diese wird in einer Reibschale fein gepulvert und einige Stunden am Rückflusskühler mit Chloroform ausgekocht. Die Säure wird dann fast farblos, während sich das Chloroform tief dunkel färbt. Nach dem Erkalten filtriert man die Säure ab.

Die so gewonnene Säure enthält noch wechselnde Mengen Cinnamenylbernsteinsäure, von welcher sie durch Umkrystallisieren nicht befreit werden kann, da letztere schwerer löslich ist. Die Trennung wird dagegen leicht erzielt, wenn man die Rohsäure in das Baryumsalz überführt, da das Baryumsalz der Tricarbonsäure erheblich schwerer löslich ist als das der Cinnamenylbernsteinsäure.

20 g der durch Kochen mit Chloroform gereinigten Säure werden in 30 g 20-prozentigem Ammoniak und

300 ccm Wasser kochend gelöst. Die siedende Lösung fällt man mit einer Auflösung von 27 g krystallisiertem Chlorbaryum in 250 g Wasser. Das Baryumsalz der Tricarbonsäure scheidet sich als amorpher weisser Niederschlag ab, der selbst bei 500-facher Vergrösserung keinerlei krystalline Struktur zeigt. Das Salz wird heiss filtriert und mit etwas heissem Wasser gewaschen. (Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, die Säure wieder mit Aether aufgenommen und nochmals in der gleichen Weise behandelt. Man erhält daraus noch eine beträchtliche Menge Tricarbonsäure, während sich aus der letzten Baryumsalzmutterlauge reine Dicarbonsäure abscheiden lässt.)

Das abfiltrierte Baryumsalz zersetzt man mit verdünnter Salzsäure und entzieht die Säure der wässerigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether. Den Aetherrückstand löst man in heissem Wasser und entzieht der Lösung die gelb färbenden, verunreinigenden Bestandteile durch längeres Kochen mit Tierkohle. Man filtriert heiss von der Tierkohle ab und lässt über Nacht zur Krystallisation stehen, wobei sie sich als weisse, nicht deutlich krystallinische Masse abscheidet. Die Säure schmilzt nunmehr bei 180°—185°. Sie verliert dabei Wasser und geht in ihr Anhydrid über. Daher ist der Schmelzpunkt so unscharf.

0,1472 g Substanz gaben 0,3163 g CO_2 entsprechend 0,08226 g C und 0,0722 g H_2O entsprechend 0,00802 g H.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_6$:	Gefunden:
C	58,65	58,61
H	5,26	5,45

Die alkalische Lösung der Säure entfärbt verdünnte Permanganatlösung erst nach langem Stehen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aceton und heissem Wasser, ist unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und in reinem Zustande auch in Aether recht schwer löslich.

Es wurde versucht, das oben erwähnte Baryumsalz zur Analyse zu bringen; es gelang aber nicht, weder an der Luft, noch im Vacuum über Schwefelsäure das Salz zur Gewichtskonstanz zu bringen.

Anhydrid, $C_{13}H_{12}O_5$:

Man erhitzt die Säure im Oelbade 2 Stunden auf 190° und krystallisiert die nach dem Erkalten glasartig erstarrte Masse aus Benzol um. Schmelzpunkt 112°. Schimmernde Blättchen aus Benzol.

0,1251 g Substanz gaben 0,2873 g CO_2 entsprechend 0,07836 g C und 0,0578 g H_2O entsprechend 0,00642 g H

	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_5$:	Gefunden:
C	62,90	62,64
H	4,83	5,13

Trimethylester, $C_{16}H_{20}O_6$.

Derselbe wird erhalten durch mehrstündiges Kochen der Säure mit dem 15-fachen Gewicht dreiprozentiger methylalkoholischer Salzsäure. Er siedet bei einem Druck von 718 mm bei 328°—336° unzersetzt. Der destillierte Ester erstarrt nach längerem Stehen in grossen prismatischen Krystallen. Löst man ihn in viel Petroläther und lässt die Lösung langsam an der

Luft verdunsten, so krystallisiert er in prachtvollen dicken Prismen aus. Ebenso krystallisiert er aus verdünntem Methylalkohol. Schmelzpunkt 46°.

I. 0,3452 g Substanz gaben 0,7837 g CO_2 entsprechend 0,21374 g C und 0,1980 g H_2O entsprechend 0,0220 g H.

II. 0,1582 g Substanz gaben 0,3639 g CO_2 entsprechend 0,09924 g C und 0,0963 g H_2O entsprechend 0,0107 g H.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}O_6$:	Gefunden:	
C	62,34	I. 61,92.	II. 62,73
H	6,49	6,38	6,76

Es wurde versucht, eine Tricarbonsäure der Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_6$ durch Synthese aus Benzylcyanid und Jtachlorbrenzweinsäureester zu gewinnen, doch scheiterte der Versuch an der geringen Reaktionsfähigkeit des Benzylcyanids.